

СЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВЭЖХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КОЛОНКАХ С ГРАФИТОПОДОБНЫМ АДсорБЕНТОМ HYPERCARB

Васильева Е.Н., Яшкина Е.А., Светлов Д.А.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Использование графитоподобного адсорбента Hypercarb в условиях ВЭЖХ обусловлено высокой химической инертностью его поверхности, устойчивостью к изменениям pH элюента в пределах от 0 до 14 при различных температурах эксперимента, а также возможностью осуществления как обращенно-фазового, так и нормально-фазового вариантов элюирования в рамках одного анализа. Кроме того, Hypercarb является идеальной фазой для разделения и анализа структурных и пространственных изомеров, что обусловлено особенностями адсорбции молекул различной геометрии на плоской графитоподобной поверхности. Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей удерживания анилина и его производных на поверхности Hypercarb из среды различных элюентов в условиях ВЭЖХ.

Хроматографирование осуществляли на приборе LC-20 Prominence, снабженном УФ- и рефрактометрическим детекторами в условиях изократического элюирования в интервале температур термостата колонки от 303 до 333 К. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовали водно-органические среды с различным содержанием органического модификатора (CH_3OH , CH_3CN , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$). Кроме того, были рассмотрены водно-метанольные ПФ, модифицированные макроциклическими агентами - α - и β -циклодекстринами (CD). Их содержание в ПФ составило 0.006 М. Адсорбент – *Hypercarb* ($s_{\text{уд}}=120 \text{ м}^2/\text{г}$).

В результате эксперимента были определены значения факторов удерживания (k'), констант Генри ($K_{1,C}$), а также параметры их температурных зависимостей (стандартные молярные энтальпии ($\Delta_{\text{сп}} \bar{H}_1^\circ$), энтропии ($\Delta_{\text{сп}} \bar{S}_1^\circ$) и энергии Гиббса ($\Delta_{\text{сп}} \bar{G}_1^\circ$) сорбции). Из полученных данных видно, что удерживание рассмотренных соединений существенно зависит от природы заместителя в ароматическом кольце (для моно-галогенанилинов с увеличением их молекулярной массы

наблюдается возрастание времен удерживания), от числа заместителей (метил- и хлоранилины слабее удерживаются в сравнении с диметил- и дихлоранилинами), а также от взаимного расположения заместителей (нитро-, гидроксигруппы и метиланилины элюируются в последовательности *мета*-<*пара*-<*орто*-, однако порядок выхода галогенанилинов иной – *пара*-<*мета*-<*орто*-).

Интересно отметить, что при равном соотношении компонентов в случае водно-метанольной ПФ удерживание адсорбатов как правило сильнее, чем удерживание из водно-ацетонитрильной среды. Однако при модифицировании водно-метанольной ПФ циклодекстриновыми добавками удерживание значительно уменьшается за счет образования комплексов молекул адсорбатов с циклодекстринами. Следует обратить внимание, что добавление циклодекстринового модификатора не оказывает заметного влияния на удерживание молекул, размеры которых превышают размеры внутренней циклодекстриновой полости (например, 3,5-дихлоранилин, 3,5-диметиланилин). Нами в интервале температур определены значения констант устойчивости (K_{CD-X}) α - и β -CD с молекулами 30 производных анилина, а также были рассчитаны энтальпийные и энтропийные вклады в константу K_{CD-X} . На основании полученных результатов были предложены ВЭЖХ-методики определения производных анилина в сложных смесях, основанные как на групповом, так и на индивидуальном разделении компонентов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ГЕПАРИНОМ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ (ГЛИЦИН, АРГИНИН)

Францева Ю.В., Журавлев Е.В., Феофанова М.А.

Тверской государственный университет

170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

В силу своих структурных особенностей гепарин способен взаимодействовать с катионами различных металлов и с низкомолекулярными биологически активными веществами.

Целью работы являлось методом математического моделирования химических равновесий по данным рН-метрического титрования изучить химические равновесия в разбавленных водных растворах, содержащих высокомолекулярный гепарин, глицин и аргинин, а также в растворах систем: $M^{2+} - L_1 - L_2$ (M^{2+} : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; L_1 : Hep^{4-} ; L_2 : (Arg, Gly) на фоне 0.15 М NaCl при температуре 37°C.